

528,298
10/528298

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



Rec'd PCT/PTG 16 MAR 2005



(43) Date de la publication internationale
1 avril 2004 (01.04.2004)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2004/026974 A2

(51) Classification internationale des brevets⁷ : C09D 5/25,
179/08, H01B 3/30

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2003/002767

(22) Date de dépôt international :
19 septembre 2003 (19.09.2003)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
02/11643 20 septembre 2002 (20.09.2002) FR

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : STUDER,
Virgine [FR/FR]; 45, rue de la République, F-69680
Chassieu (FR). SCHILDKNECHT, Laurent [FR/FR];
44, route de Genas, F-69003 Lyon (FR). PIECHACZYK,
Arnaud [FR/FR]; 22, avenue du Maréchal De Saxe,
F-69006 Lyon (FR).

(74) Mandataire : FERAY, Valérie; Feray Lenne Conseil,
44-52, rue de la Justice, F-75020 Paris (FR).

(81) États désignés (national) : CN, JP, US.

(84) États désignés (régional) : brevet européen (AT, BE, BG,
CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE,
IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

Publiée :

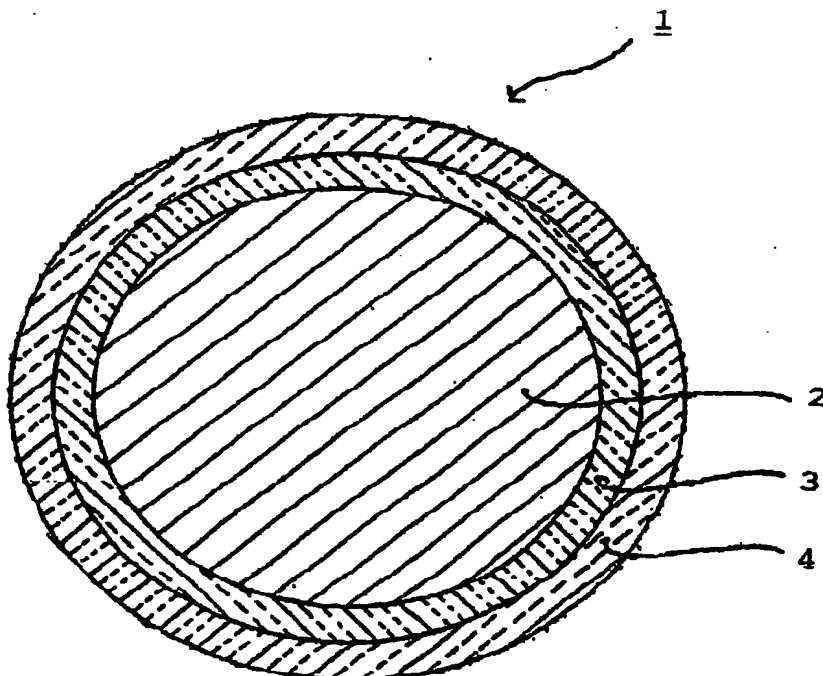
— sans rapport de recherche internationale, sera republiée
dès réception de ce rapport

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : NEX-
ANS [FR/FR]; 16, rue de Monceau, F-75008 Paris (FR).

[Suite sur la page suivante]

(54) Title: METHOD OF PRODUCING A MODIFIED DIISOCYANATE, METHOD OF PRODUCING A SELF-LUBRICATING
ENAMELLING VARNISH AND METHOD OF PRODUCING AN ENAMELLED ELECTRICAL CONDUCTOR

(54) Titre : PROCEDE DE FABRICATION D'DIISOCYANATE MODIFIE, PROCEDE DE FABRICATION D'UN VERNIS
D'EMAILLAGE AUTOLUBRIFIANT, PROCEDE DE FABRICATION D'UN CONDUCTEUR ELECTRIQUE EMAILLE



(57) Abstract: The invention relates to a method of producing a modified diisocyanate to which is fixed an aliphatic pendant chain comprising at least 15 carbon atoms, said modified diisocyanate being obtained by reacting an isocyanate functional group of a triisocyanate with a terminal functional group of an aliphatic chain. The invention also relates to a method of producing a self-lubricating enamelling varnish and a method of producing an enamelled electrical conductor.

(57) Abrégé : La présente invention se rapporte à un procédé de fabrication d'un diisocyanate modifié sur lequel est fixée une chaîne pendante aliphatique comportant au moins (15) atomes de carbone, ledit diisocyanate d'un triisocyanate et un groupement fonctionnel terminal d'une chaîne aliphatique, à un procédé de fabrication d'un vernis d'émallage autolubrifiant et à un procédé de fabrication d'un conducteur électrique

WO 2004/026974 A2

émaillé.



En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

PROCEDE DE FABRICATION D'UN DIISOCYANATE MODIFIE, PROCEDE DE FABRICATION D'UN VERNIS D'EMAILLAGE AUTOLUBRIFIANT, PROCEDE DE FABRICATION D'UN CONDUCTEUR ELECTRIQUE EMAILLE

La présente invention concerne un procédé de fabrication d'un diisocyanate modifié, un procédé de fabrication d'un vernis d'émaillage autolubrifiant et un procédé de fabrication d'un conducteur électrique émaillé.

Dans la fabrication des moteurs électriques, plus on peut incorporer une grande quantité de fil de bobinage dans le cœur du stator, plus les performances du moteur sont bonnes. En outre, les fabricants de moteurs souhaitent également accroître le rendement de fabrication. Ainsi, de manière connue, ces bobinages sont introduits de manière automatique dans les stators.

Les fils utilisés dans ces moteurs électriques sont typiquement constitués d'un conducteur électrique revêtu d'une ou de plusieurs couches d'isolation à base de vernis d'émaillage.

Ces fils émaillés sont bobinés à très grandes vitesses, et sont donc soumis à des frottements et des contraintes mécaniques importants qui peuvent endommager leur isolation et conduire à un enroulement irrégulier.

Pour résoudre ce problème, il est connu d'après le document EP 0072178 de réaliser l'isolation extérieure de ces fils de bobinages au moyen d'un vernis d'émaillage ayant un faible coefficient de frottement assurant les propriétés de glissement recherchées.

Ce vernis, que l'on peut désigner sous le terme de vernis autolubrifiant, est composé d'un polymère de type polyamide-imide polyester ou polyester imide, suivant les exemples, polymère modifié en ce qu'il comporte en terminaison un groupement alkyle ayant une chaîne linéaire de 21 à 31 atomes de carbone, suivant les exemples.

Le polymère modifié est obtenu par mélange, en milieu solvant de type N-méthyl pyrrolone (NMP), d'acide aliphatique tel que l'acide docosanoïque ou tel que la cire de Montan ou d'alkyle ester avec les monomères utilisés pour la formation de polymères tels que l'anhydride trimellitique et du diisocyanate.

Le polymère modifié est également obtenu par mélange, en milieu solvant de type xylène, d'alkyle ester tel que le béhénate de méthyle avec les monomères

utilisés pour la formation de polymères tels que du téréphthalate de diméthyle, de l'éthylène glycol et du glycérol.

Cependant, d'après les tests d'abrasion présentés, ce vernis autolubrifiant appliqué sur un fil conducteur est peu recouvrable. Du fait de ce problème d'adhérence, le vernis ne peut être appliqué en plusieurs passes sous peine de
5 dégrader les propriétés mécaniques du fil conducteur émaillé.

En outre, la tenue au solvant ou à un réfrigérant tel que du fréon du fil émaillé recouvert d'un tel vernis, autrement dit sa compatibilité chimique, n'est pas testée. De même que les propriétés thermiques (thermoplasticité...), les propriétés
10 d'isolation (tangente de l'angle de pertes) et la stabilité ne sont pas garanties.

Par ailleurs, le document JP5101713 propose un vernis d'émaillage autolubrifiant comportant un polyamide imide modifié sur lequel est fixée une chaîne aliphatique pendante ayant plus de 17 atomes de carbone.

La chaîne est pendante car fixée par un seul de ses bouts sur le polyamide
15 imide pour former une ramification.

La ou les chaînes pendantes confèrent les propriétés de glissement recherchées au vernis d'émaillage. Cependant, les propriétés mécaniques, thermiques et d'isolation électrique des vernis obtenus ne sont pas présentées.

Le procédé de fabrication de ce vernis comprend la synthèse d'un dérivé
20 réactif lubrifiant et ensuite la synthèse du polyamide-imide.

La synthèse d'un dérivé réactif lubrifiant est obtenue par la réaction d'un composé ayant au moins trois groupes réactifs hydroxyles et/ou carboxyles avec un autre composé ayant un groupe lubrifiant et un groupe qui réagit avec l'un des groupes réactifs.

25 Ce document décrit plus précisément, dans les exemples détaillés, ces autres composés qui ont un groupe lubrifiant et également un groupe réactif isocyanate. Ces autres composés sont obtenus après une réaction entre un diisocyanate et un acide montanique ou stéarique.

L'obtention du dérivé réactif lubrifiant passe donc d'abord par la formation de
30 ces autres composés et, en outre, nécessite des opérations de filtrage et de cristallisation, donnant un procédé de fabrication du polyamide-imide modifié, et donc du vernis, lent et compliqué.

Le but de la présente invention est donc de mettre au point, à partir d'un procédé de fabrication compatible avec les exigences industrielles, un vernis d'émaillage autolubrifiant, stable, facilement applicable comme revêtement et recouvrable, ayant ainsi les propriétés mécaniques, thermiques et d'isolation électrique comparables aux vernis classiques non lubrifiés ainsi qu'un faible coefficient de frottement.

La présente invention propose à cet effet un procédé de fabrication d'un diisocyanate modifié sur lequel est fixée une chaîne pendante aliphatique comportant au moins 15 atomes de carbone, le diisocyanate modifié étant obtenu par la réaction entre un groupement fonctionnel isocyanate d'un triisocyanate et un groupement fonctionnel terminal d'une chaîne aliphatique.

Le procédé selon l'invention permet l'obtention d'un diisocyanate modifié en une seule et simple étape.

Le triisocyanate selon l'invention est particulièrement réactif et permet donc une réaction totale garantissant des propriétés souhaitées précitées pour le polymère final.

Naturellement, la réaction intervient en l'absence de monomère difonctionnel (ou en quantité négligeable).

Avantageusement, ladite fabrication du diisocyanate modifié peut être réalisée en milieu solvant (par exemple solvant apte à bloquer deux des trois fonctions isocyanates), agité et chauffé.

Selon une caractéristique, ledit groupement fonctionnel terminal est choisi parmi les alcools, les anhydrides, les acides carboxyliques et les amines.

La présente invention propose également un procédé de fabrication d'un vernis d'émaillage autolubrifiant comportant un polymère modifié comprenant un polymère dit de base sur lequel est fixée une chaîne aliphatique pendante comportant au moins 15 atomes de carbone caractérisé en ce qu'il comporte les étapes suivantes :

- la fabrication d'un diisocyanate modifié telle que définie précédemment,
- le mélange dudit diisocyanate modifié avec au moins un monomère difonctionnalisé comportant deux groupements fonctionnels réactifs avec

lesdits groupements fonctionnels isocyanates du diisocyanate modifié pour réaliser ladite synthèse dudit polymère modifié.

Ainsi, la fabrication d'un vernis d'émaillage autolubrifiant est simplifiée grâce au procédé selon l'invention.

5 Le diisocyanate modifié selon l'invention ne risque pas d'empêcher la formation d'une longue chaîne principale polymère par polycondensation et donc de limiter les performances du vernis d'émaillage autolubrifiant.

En outre, le triisocyanate rend possible la fabrication d'une large gamme de polymères.

10 Ainsi, ledit polymère de base peut être un polyamide-imide ou bien peut être choisi parmi les polyuréthanes, les polyamides, les polyesters, les polyesters-imides, les polyesters-imides étamables, les polyesters amides-imides, les polyimides, les composés polyépoxydes et les composés polyphénoxydes.

15 Le polymère de base peut en outre être un polyamide semi aromatique et le groupement, dit de fixation, fixant le polymère de base et ladite chaîne aliphatique pendante peut être un uréthane ou un amide de sorte que ledit vernis d'émaillage autolubrifiant est thermoadhérent.

Un tel vernis peut être utilisé pour les applications de résistance élevée aux décharges partielles.

20 Avantagusement, lorsque le polymère de base est un polyuréthane, le procédé peut comporter en outre une étape de mélange du polyuréthane modifié avec un polymère choisi parmi un polyester-imide étamable et un polyester-imide étamable modifié.

25 Un monomère difonctionalisé comprenant deux groupements fonctionnels semblables aux groupements fonctionnels isocyanates du diisocyanate modifié peut être mélangé audit diisocyanate modifié.

L'invention propose enfin un procédé de fabrication d'un conducteur électrique émaillé **caractérisé en qu'il** comporte les étapes suivantes :

- 30 - une étape de fabrication du vernis d'émaillage autolubrifiant telle que définie précédemment,
- une étape de revêtement d'un conducteur électrique avec une couche du vernis d'émaillage autolubrifiant.

D'autres caractéristiques et avantages de la présente invention apparaîtront dans la description suivante de plusieurs exemples de vernis d'émaillage selon l'invention d'un conducteur électrique revêtu d'une couche de vernis d'émaillage autolubrifiant selon l'invention et du procédé de fabrication du vernis d'émaillage autolubrifiant selon l'invention incluant la fabrication du diisocyanate modifié, donnés à titre illustratif et nullement limitatif.

La figure 1 montre une vue en coupe transversale d'un conducteur fabriqué à partir du procédé selon l'invention.

Le conducteur 1 comprend une âme électriquement conductrice 2, en cuivre par exemple, revêtue d'une couche de vernis 3 en un vernis d'émaillage classique, elle-même revêtue d'une couche de vernis d'émaillage autolubrifiant 4 obtenu selon l'un des exemples 1 à 8 ci-dessous, selon l'invention réalisée en deux passes. Le nombre de passes n'est pas limité et dépend de l'utilisation finale du fil et des caractéristiques recherchées. La couche 4 de vernis selon l'invention est toujours la couche extérieure de revêtement du conducteur 1, puisqu'elle assure les propriétés de glissement.

Le conducteur 1 peut bien entendu comprendre une ou plusieurs autres couches de vernis (non représentées) autres que la couche 3 sous la couche de vernis 4 selon l'invention et également être directement recouvert de la seule couche de vernis 4 selon l'invention.

Exemple 1

Dans cet exemple 1, est décrit le procédé de fabrication d'un vernis d'émaillage autolubrifiant de type polyamide-imide modifié comportant le polymère de base polyamide-imide sur lequel sont fixées des chaînes aliphatiques pendantes comportant chacune 18 atomes de carbones. Le groupement, dit de fixation, fixant ce polymère de base et chaque chaîne aliphatique pendante est un uréthane.

696 g de N-méthyl pyrrolione (NMP), 204 g d'isocyanurate du HDI (Lyondell Luxate HT2000 ou Bayer Desmodur N3300) puis 95 g d'octadécanol sont introduits

dans un réacteur chauffé et agité surmonté d'un réfrigérant. Le mélange est chauffé et agité à 100°C pendant 1 heure. La fonction alcool de l'octadécanol réagit sur l'une des fonctions isocyanates du triisocyanate pour former un diisocyanate modifié sur lequel la chaîne aliphatique est fixée par le groupement de fixation uréthane.

5 Le diisocyanate modifié ainsi formé est ensuite introduit dans un réacteur pour la synthèse du polyamide-imide en remplacement d'une part variable des diisocyanates (MDI, TDI...) et réagit de la même manière avec les diacides et anhydrides présents dans le milieu. Cette synthèse est tout à fait classique et bien connue de l'homme du métier. Elle ne sera donc pas décrite plus en détail ici.

10 Le nombre de fonctions isocyanate dans le milieu est sensiblement égal au nombre de fonctions acide carboxylique. Dans cet exemple 1, le diisocyanate modifié remplace une partie du MDI pour obtenir un vernis d'émaillage autolubrifiant limpide et stable de 31% d'extrait sec ayant une viscosité de 1700 mPa.s à 20°C.

15 Exemple 2

Dans cet exemple 2, est décrit le procédé de fabrication d'un vernis d'émaillage autolubrifiant de type polyamide-imide modifié comportant le polymère de base polyamide-imide sur lequel sont fixées des chaînes aliphatiques pendantes
20 comportant chacune 18 atomes de carbones. Le groupement, dit de fixation, fixant ce polymère de base et chaque chaîne aliphatique pendante est une amide.

349 g de N-méthyl pyrrolione (NMP), 110 g d'isocyanurate du HDI (Lyondell Luxate HT2000 ou Bayer Desmodur N3300) puis 54 g d'acide stéarique (Akzo Nobel Kortacid 1895 par exemple) sont introduits dans un réacteur chauffé et agité
25 surmonté d'un réfrigérant. Le mélange est chauffé et agité à 150°C pendant 1 heure. La fonction acide carboxylique réagit sur l'une des fonctions isocyanate du triisocyanate pour former un diisocyanate modifié sur lequel la chaîne aliphatique est fixée par le groupement de fixation amide.

30 Ce diisocyanate modifié ainsi formé est ensuite introduit dans la synthèse du polyamide-imide en remplacement d'une part variable des diisocyanates (MDI, TDI...) et réagit de la même manière avec les diacides et anhydrides présents dans

le milieu. Cette synthèse est tout à fait classique et bien connue de l'homme du métier. Elle ne sera donc pas décrite plus en détail ici.

Le nombre de fonctions isocyanate dans le milieu est sensiblement égal au nombre de fonctions acide carboxylique. Dans cet exemple 2, le diisocyanate modifié remplace une partie du MDI pour obtenir un vernis d'émaillage autolubrifiant limpide et stable de 30% d'extrait sec ayant une viscosité de 1400 mPa.s à 20°C.

Exemple 3

Dans cet exemple 3, est décrit le procédé de fabrication d'un vernis d'émaillage autolubrifiant et thermoadhérent de type polyamide semi aromatique modifié comportant le polymère de base polyamide semi aromatique sur lequel sont
15 fixées des chaînes aliphatiques pendantes comportant chacune 18 atomes de carbones.

Le groupement, dit de fixation, fixant ce polymère de base et chaque chaîne aliphatique pendante est un uréthane.

430 g de N-méthyl pyrrolione (NMP), 125 g d'isocyanurate du HDI (Lyondell
20 Luxate HT2000 ou Bayer Desmodur N3300) puis 59 g d'octadécanol sont introduits dans un réacteur chauffé et agité surmonté d'un réfrigérant. Le mélange est chauffé et agité à 100°C pendant 1 heure. La fonction alcool réagit sur l'une des fonctions isocyanate du triisocyanate pour former un diisocyanate sur lequel la chaîne aliphatique est fixé par le groupement de fixation uréthane. Ce diisocyanate ainsi
25 formé sera ensuite introduit dans la synthèse du polyamide en remplacement d'une part variable des diisocyanates (MDI, TDI...) et réagira de la même manière avec les diacides carboxyliques présents dans le milieu. Cette synthèse est tout à fait classique et bien connue de l'homme du métier. Elle ne sera donc pas décrite plus en détail ici. On pourra se référer pour cela par exemple au document US 4505978.

30 Le nombre de fonctions isocyanate dans le milieu est sensiblement égal au nombre de fonctions acide carboxylique.

Dans cet exemple 3, le diisocyanate modifié remplace une partie du MDI pour obtenir un vernis d'émaillage autolubrifiant et thermoadhérent limpide et stable de 25% d'extrait sec ayant une viscosité de 2000 mPa.s à 20°C. Le rapport (masse de chaîne aliphatique)/(masse base du polymère) est égal à 6,7%.

5

Exemple 4

Dans cet exemple 4, est décrit le procédé de fabrication d'un vernis d'émaillage autolubrifiant de type polyester-imide étamable^a modifié comportant le polymère de base polyester-imide étamable donc sans THEIC (Tris-
10 hydroxyéthylisocyanurate) sur lequel sont fixées des chaînes aliphatiques pendantes comportant chacune 28 atomes de carbones. Le groupement, dit de fixation, fixant ce polymère de base et chaque chaîne aliphatique pendante est une amide.

900 g de N-méthyl pyrrolidone (NMP), 229,4 g d'isocyanurate du HDI
15 (Lyondell Luxate HT2000 ou Bayer Desmodur N3300) puis 177 g d'acide montanique sont introduits dans un réacteur chauffé et agité surmonté d'un réfrigérant. Le mélange est chauffé et agité à 150°C pendant 1 heure. La fonction acide carboxylique réagit sur l'une des fonctions isocyanate du triisocyanate pour former un diisocyanate modifié sur lequel la chaîne aliphatique est fixée par le groupement
20 de fixation amide.

Ce diisocyanate modifié ainsi formé est ensuite introduit dès la première phase de la synthèse tout à fait classique du polyester-imide en remplacement d'une part variable des diisocyanates (MDI) et réagit de la même manière avec les anhydrides présents dans le milieu (formation des groupements imide). La seconde
25 phase de cette synthèse est tout à fait classique et bien connue de l'homme du métier. Elle ne sera donc pas décrite plus en détail ici.

Le nombre de fonctions isocyanate dans le milieu est sensiblement égal au nombre de fonctions anhydride. Dans cet exemple 4, le diisocyanate modifié remplace une partie du MDI pour obtenir un vernis d'émaillage autolubrifiant limpide
30 et stable de 44% d'extrait sec ayant une viscosité de 2300 mPa.s à 20°C.

Exemple 5

Dans cet exemple 5, est décrit le procédé de fabrication d'un vernis d'émaillage autolubrifiant de type polyester-imide étamable modifié comportant le polymère de base polyester-imide sans THEIC sur lequel sont fixées des chaînes aliphatiques pendantes comportant chacune 28 atomes de carbones. Le groupement, dit de fixation, fixant ce polymère de base et chaque chaîne aliphatique pendante est une amide.

700 g de Crésol, 229,4 g d'isocyanurate du HDI (Lyondell Luxate HT2000 ou Bayer Desmodur N3300) puis 177 g d'acide montanique sont introduits dans un réacteur chauffé et agité surmonté d'un réfrigérant. Le mélange est chauffé et agité à 200°C pendant 1 heure. La fonction acide carboxylique réagit sur l'une des fonctions isocyanate du triisocyanate pour former un diisocyanate modifié sur lequel la chaîne aliphatique est fixée par le groupement de fixation amide.

Ce diisocyanate modifié ainsi formé est ensuite introduit dès la première phase de la synthèse tout à fait classique du polyester-imide en remplacement d'une part variable des diisocyanates (MDI) et réagit de la même manière avec les anhydrides présents dans le milieu (formation des groupements imide). La seconde phase de cette synthèse est tout à fait classique et bien connue de l'homme du métier. Elle ne sera donc pas décrite plus en détail ici.

Le nombre de fonctions isocyanate dans le milieu est sensiblement égal au nombre de fonctions anhydride. Dans cet exemple 5, le diisocyanate modifié remplace une partie du MDI pour obtenir un vernis d'émaillage autolubrifiant limpide et stable de 44% d'extrait sec ayant une viscosité de 1850 mPa.s à 20°C.

Exemple 6

Dans cet exemple 6, est décrit le procédé de fabrication d'un vernis d'émaillage autolubrifiant de type polyester-imide THEIC modifié comportant le polymère de base polyester-imide, contenant du THEIC, sur lequel sont fixées des chaînes aliphatiques pendantes comportant chacune 28 atomes de carbones. Le groupement, dit de fixation, fixant ce polymère de base et chaque chaîne aliphatique pendante est une amide.

700 g de Crésol, 229,4 g d'isocyanurate du HDI (Lyondell Luxate HT2000 ou Bayer Desmodur N3300) puis 177 g d'acide montanique sont introduits dans un réacteur chauffé et agité surmonté d'un réfrigérant. Le mélange est chauffé et agité à 200°C pendant 1 heure. La fonction acide carboxylique réagit sur l'une des fonctions isocyanate du triisocyanate pour former un diisocyanate modifié sur lequel la chaîne aliphatique est fixée par le groupement de fixation amide.

Ce diisocyanate modifié ainsi formé est ensuite introduit dès la première phase de la synthèse tout à fait classique du polyester-imide en remplacement d'une part variable des diisocyanates (MDI) et réagit de la même manière avec les anhydrides présents dans le milieu (formation des groupement imide). La seconde phase de cette synthèse est tout à fait classique et bien connue de l'homme du métier. Elle ne sera donc pas décrite plus en détail ici.

Le nombre de fonctions isocyanate dans le milieu est sensiblement égal au nombre de fonctions anhydride. Dans cet exemple 6, le diisocyanate modifié remplace une partie du MDI pour obtenir un vernis d'émaillage autolubrifiant limpide et stable de 43% d'extrait sec ayant une viscosité de 2050 mPa.s à 20°C.

Exemple 7

Dans cet exemple 7, est décrit le procédé de fabrication d'un vernis d'émaillage autolubrifiant de type polyuréthane modifié comportant le polymère de base polyuréthane sur lequel sont fixées des chaînes aliphatiques pendantes comportant chacune 28 atomes de carbones, mélangé avec un polyester-imide ne contenant pas de THEIC. Le groupement, dit de fixation, fixant ce polymère de base et chaque chaîne aliphatique pendante est une amide.

264 g de Cresol, 67,4 g d'isocyanurate du HDI (Lyondell Luxate HT2000 ou Bayer Desmodur N3300) puis 52 g d'acide montanique sont introduits dans un réacteur chauffé et agité surmonté d'un réfrigérant. Le mélange est chauffé et agité à 200°C pendant 1 heure. La fonction acide carboxylique réagit sur l'une des fonctions isocyanate du triisocyanate pour former un diisocyanate modifié sur lequel la chaîne aliphatique est fixée par le groupement de fixation amide.

Ce diisocyanate modifié ainsi formé est ensuite introduit dans la synthèse du polyuréthane - plus précisément polyuréthane-polyisocyanate bloqué - en

remplacement d'une part variable des diisocyanates (MDI) et réagit de la même manière avec les polyols présents dans le milieu (formation des groupements uréthane). Cette synthèse est tout à fait classique et bien connue de l'homme du métier. Elle ne sera donc pas décrite plus en détail ici.

5 Le nombre de fonctions isocyanate dans le milieu est sensiblement égal au double du nombre de fonctions hydroxyle des polyols, les fonctions isocyanates libres étant bloquées par du crésol. polyuréthane

Le polyuréthane-polyisocyanate bloqué est mélangé à un ratio base/base 60/40 avec un polyester-imide ne contenant pas de THEIC puis
10 formulé. Le vernis d'émaillage autolubrifiant obtenu est un polyuréthane de classe H, de 40 % d'extrait sec ayant une viscosité de 1800 mPa.s à 20°C.

15 Exemple 8

Dans cet exemple 8, est décrit le procédé de fabrication d'un vernis d'émaillage autolubrifiant de type polyuréthane modifié comportant le polymère de base polyuréthane sur lequel sont fixées des chaînes aliphatiques pendantes
20 comportant chacune 28 atomes de carbones mélangé au polymère de l'exemple 5. Le groupement, dit de fixation, fixant ce polymère de base et chaque chaîne aliphatique pendante est une amide.

Un polyuréthane-polyisocyanate bloqué, obtenu comme dans l'exemple 7, est mélangé à un ratio base/base 60/40 avec le polyester-imide décrit dans l'exemple
25 5 puis formulé. Le vernis d'émaillage autolubrifiant obtenu est un polyuréthane de classe H, de 44 % d'extrait sec ayant une viscosité de 4500 mPa.s à 20°C.

Le tableau 1 ci-après donne les propriétés et résultats de tests de fils de cuivre, de diamètre égal à environ 0,56 mm, qui ont été émaillés sans ajout de
30 lubrifiant externe, dans les conditions suivantes :

- vitesse d'émaillage : 100 m/min,

- 12 passes de vernis classique polyester-imide THEIC (19960 Nexans IVA) utilisé comme sous-couche,
- 2 passes de vernis autolubrifiants définis dans les exemples précédents 1 et 2.

5 A titre comparatif, les résultats obtenus avec un vernis classique non lubrifiant de type polyamide imide sont également présentés.

Comme recherché, les propriétés mécaniques, thermiques et d'isolation des vernis autolubrifiants des exemples 1 et 2 sont analogues à celle du vernis classique non lubrifiant. En particulier, la résistance à l'abrasion est satisfaisante et les
10 propriétés de glissement améliorées.

Le tableau 2 ci-après donne les propriétés et résultats de tests de fils de cuivre, de diamètre égal à environ 0,50 mm, qui ont été émaillés sans ajout de lubrifiant externe, dans les conditions suivantes :

- 15
- vitesse d'émaillage : 50 m/min,
 - 6 passes de vernis classique polyester-imide THEIC (19960 Nexans IVA), dans un premier four à 540°C utilisé comme sous-couche,
 - 2 passes du vernis autolubrifiant thermoadhérent défini dans l'exemple 3, dans un second four à 360°C en surcouche.

20 A titre comparatif, les résultats obtenus avec un vernis thermoadhérent classique non lubrifiant de type polyamide semi aromatique sont également présentés dans le tableau 2.

25 Le tableau 3 ci-après donne les propriétés et résultats de tests de fils de cuivre, de diamètre égal à environ 0,56 mm, qui ont été émaillés sans ajout de lubrifiant externe, dans les conditions suivantes :

- vitesse d'émaillage : 100 m/min,
- 12 passes de vernis autolubrifiants définis dans les exemples précédents 4 à 6.

A titre comparatif, les résultats obtenus avec un vernis classique non lubrifiant dit A de type polyester-imide étamable (19828 Nexans) et un vernis classique non lubrifiant polyester-imide THEIC dit B (19960 Nexans) sont également présentés.

Comme recherché, les propriétés mécaniques, thermiques et d'isolation des vernis autolubrifiants des exemples 4 à 6 sont analogues à celles des vernis classiques non lubrifiants A, B. En particulier, la résistance à l'abrasion est satisfaisante et les propriétés de glissement améliorées.

Le tableau 4 ci-après donne les propriétés et résultats de tests de fils de cuivre, de diamètre égal à environ 0,56 mm, qui ont été émaillés sans ajout de lubrifiant externe, dans les conditions suivantes :

- vitesse d'émaillage : 134 m/min,
- 12 passes de vernis autolubrifiants définis dans les exemples précédents 7 et 8.

A titre comparatif, les résultats obtenus avec un vernis classique non lubrifiant dit C qui est un polyuréthane de classe H (13090 Nexans) sont également présentés dans le tableau 4. Comme recherché, les propriétés mécaniques, thermiques et d'isolation des vernis autolubrifiants des exemples sont analogues à celle du vernis classique C. Bien entendu, la présente invention n'est pas limitée aux modes de réalisation qui viennent d'être décrits.

Enfin, on pourra remplacer tout moyen par un moyen équivalent sans sortir du cadre de la présente invention.

	Exemple 1	Exemple 2	Vernis Standard
Nombre d'atomes de carbone par chaîne aliphatique	18	18	-
Surépaisseur d'émail (µm)	49	48	49
Résistance à l'abrasion	550	530	620
Thermoplasticité	475°C	470°C	470°C
Glissement torsade (CEI60851-3-B5)	10N	12N	65N (allongement du fil)
Résistance au Fréon R22 72h, 70°C, 30 bars	OUI	OUI	OUI

Tableau I

	Exemple 3	Vernis standard
Nombre d'atomes de carbone par chaîne aliphatique	18	-
Surépaisseur d'émail thermoadhérent (μm)	19	20
Forces de collage à 20°C (collage 30min à 200°C CEI851-7)	2,13N	2,2N ^a
Température de ramollissement (collage 30min à 200°C CEI851-7)	160°C	170°C
Glissement torsade (CEI60851-3-B5)	21N	50N

Tableau 2

	Exemple 4	Exemple 5	Vernis standard A	Exemple 6	Vernis standard B
Nombre d'atomes de carbone par chaîne aliphatique	28	28	-	28	-
Surépaisseur d'émail (µm)	60	61	59	60	59
Flexibilité 1xD	20%	20%	20%	25%	25%
Choc Thermique à 200°C, 30min	15%	15%	15%	15%	15%
Résistance à l'abrasion	450	480	500	520	550
Soudabilité à 475°C	4s	3,5s	4s	-	-
Tangente Delta (Dansk TD300)	181°C	179°C	182°C	192°C	195°C
Glissement torsade (CEI60851-3-B5)	10N	11N	> 60N	11N	> 60N

Tableau 3

	Exemple 7	Exemple 8	Vernis standard C
Nombre d'atomes de carbone par chaîne aliphatique	28	28	-
Surépaisseur d'émail (µm)	50	52	52
Flexibilité 1xD	20%	20%	20%
Choc Thermique à 175°C, 30min	15%	15%	15%
Résistance à l'abrasion	380	350	415
Soudabilité à 390°C	2s	2s	2,5s
Tangente Delta (Dansk TD300)	162°C	164°C	165°C
Glissement torsade (CEI60851-3-B5)	9N	7N	> 60N (rupture du fil)

Tableau 4

REVENDEICATIONS

1. Procédé de fabrication d'un diisocyanate modifié sur lequel est fixée une chaîne pendante aliphatique comportant au moins 15 atomes de carbone, ledit diisocyanate modifié étant obtenu par la réaction entre un
5 groupement fonctionnel isocyanate d'un triisocyanate et un groupement fonctionnel terminal d'une chaîne aliphatique.
2. Procédé de fabrication d'un diisocyanate modifié selon la revendication 1 caractérisé en ce que ladite fabrication du diisocyanate modifié est réalisée en milieu solvant, agité et chauffé.
- 10 3. Procédé de fabrication d'un diisocyanate modifié selon l'une des revendications 1 ou 2 caractérisé en ce que ledit groupement fonctionnel terminal est choisi parmi les alcools, les anhydrides, les acides carboxyliques et les amines.
- 15 4. Procédé de fabrication d'un vernis d'émaillage autolubrifiant comportant un polymère modifié comprenant un polymère dit de base sur lequel est fixée une chaîne aliphatique pendante comportant au moins 15 atomes de carbone caractérisé en ce qu'il comporte les étapes suivantes:
 - la fabrication d'un diisocyanate modifié selon l'une des revendications 1 à 3,
 - 20 - le mélange dudit diisocyanate modifié avec au moins un monomère difonctionnalisé comportant deux deuxièmes groupements fonctionnels réactifs avec les premiers groupements fonctionnels isocyanates du diisocyanate modifié pour réaliser ladite synthèse dudit polymère modifié.
- 25 5. Procédé de fabrication d'un vernis d'émaillage autolubrifiant selon la revendication 4 caractérisé en ce que ledit polymère de base est un polyamide-imide.
6. Procédé de fabrication d'un vernis d'émaillage autolubrifiant selon la revendication 4 caractérisé en ce que ledit polymère de base est choisi
30 parmi les polyuréthanes, les polyamides, les polyesters, les polyesters-imides, les polyesters-imides étamables, les polyesters amides-imides,

les polyimides, les composés polyépoxydes et les composés polyphénoxydes.

7. Procédé de fabrication d'un vernis d'émaillage autolubrifiant selon la revendication 4 caractérisé en ce que ledit polymère de base est un polyamide semi aromatique et en ce que le groupement, dit de fixation, fixant le polymère de base et ladite chaîne aliphatique pendante est un uréthane ou un amide de sorte que ledit vernis d'émaillage autolubrifiant est thermoadhérent.
8. Procédé de fabrication d'un vernis d'émaillage autolubrifiant selon la revendication 4 caractérisé en ce que, ledit polymère de base étant un polyuréthane, le procédé comporte en outre une étape de mélange du polyuréthane modifié avec un polymère choisi parmi un polyester-imide étamable et un polyester-imide étamable modifié.
9. Procédé de fabrication d'un vernis d'émaillage autolubrifiant selon l'une des revendications 4 à 8 caractérisé en ce qu'un monomère difonctionalisé comprenant deux groupements fonctionnels semblables aux groupements fonctionnels isocyanates du diisocyanate modifié est mélangé audit diisocyanate modifié.
10. Procédé de fabrication d'un conducteur électrique émaillé (1) caractérisé en qu'il comporte les étapes suivantes :
 - une étape de fabrication du vernis d'émaillage autolubrifiant (4) selon l'une des revendications 4 à 9,
 - une étape de revêtement d'un conducteur électrique avec une couche du vernis d'émaillage autolubrifiant.

1/1

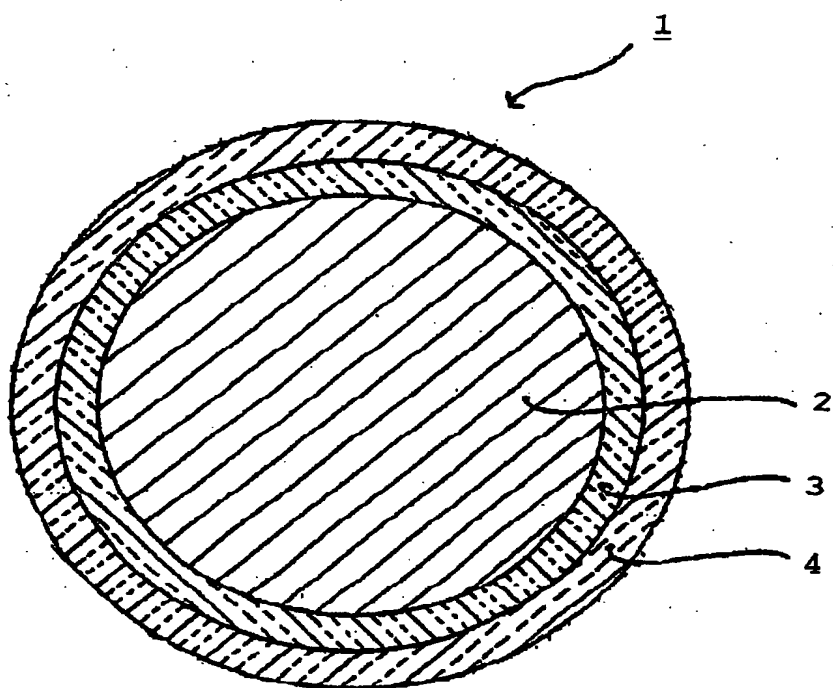


FIGURE 1